

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
11 **DE 3629632 A1**

51 Int. Cl. 4:
C07D 303/28
// B01J 23/46

21 Aktenzeichen: P 36 29 632.5
22 Anmeldetag: 30. 8. 86
43 Offenlegungstag: 3. 3. 88

Geheimes Eigentum

DE 3629632 A1

71 Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:
Schuster, Ludwig, Dr., 6703 Limburgerhof, DE

54 Verfahren zur Herstellung von 2,2-Di-[p-glycidoxi-cyclohexyl]-propan

Verfahren zur Herstellung von 2,2-Di-[p-glycidoxycyclohexyl]-propan durch katalytische Hydrierung, dadurch gekennzeichnet, daß man 2,2-Di-[p-glycidoxi-phenyl]-propan in Gegenwart eines Rutheniumkatalysators bei Temperaturen im Bereich von 20-80°C und Drücken oberhalb von 100 bar hydriert.

DE 3629632 A1

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von 2,2-Di-[p-glycidoxi-cyclohexyl]-propan durch katalytische Hydrierung, dadurch gekennzeichnet, daß man 2,2-Di-[p-glycidoxi-phenyl]-propan in Gegenwart eines Rutheniumkatalysators bei Temperaturen im Bereich von 20–60°C und Drücken oberhalb von 100 bar hydriert.

Beschreibung

Die katalytische Hydrierung des Oxiranringes verläuft sehr leicht. So wird beispielsweise bei der Hydrierung von 1,2-Epoxi-1-Phenyl-buten das 1-Phenylbutanol erhalten (D. Ahragam U. Y. Deux, C. r. 205, 285 [1937]). In gleicher Weise wird bei der Hydrierung von Epoxi-verbindungen, die daneben einen aromatischen Kern tragen, ganz allgemein stets nur der Oxiranring unter Alkoholbildung aufgespalten; der Benzolring bleibt unangegriffen (Houben Weyl, Band 6/3, S. 445).

Es wurde nun gefunden, daß man 2,2-Di-[p-glycidoxi-cyclohexyl]-propan durch katalytischen Hydrierung in direkt weiterverarbeitbarer Form erhält, wenn man 2,2-Di-[p-glycidoxi-phenyl]-propan in Gegenwart eines Rutheniumkatalysators bei Temperaturen im Bereich von 20–60°C und Drücken oberhalb von 100 bar hydriert.

Es ist überraschend, daß bei der katalytischen Hydrierung des Bisglycidylethers des 2,2-Dioxidiphenylpropan, des Bisphenol-A, an Rutheniumkatalysatoren abweichend von dem bekannten Schema nicht die Oxiranringe, sondern die beiden aromatischen Ringe zu der entsprechenden Di-cyclohexanverbindung abgesättigt werden.

Als Katalysator kann man Ruthenium entweder auf inerten Trägern, wie Aktivkohle oder, bevorzugt, auf dem Oxidhydrat, das durch Fällung aus einer wäßrigen Lösung von Rutheniumtrichlorid gewonnen worden ist, für die Hydrierung einsetzen.

Die Menge des verwendeten Hydrierkatalysators ist in geringem Maße abhängig von der Reinheit des Ausgangsproduktes. Im allgemeinen soll die Katalysatorkonzentration im Hydriergemisch zwischen ein und drei Gewichtsteilen Ruthenium pro 1000 Gewichtsteile Bisglycidylether liegen.

Es ist zweckmäßig, nach beendeter Reaktion den Edelmetallkatalysator abzutrennen und erneut einzusetzen. Sollte dies infolge einer Vergiftung durch Verunreinigungen des Ausgangsproduktes, wozu in erster Linie Chlor – entweder organisch gebunden oder als Chlorid – gehört, nicht mehr möglich sein, so empfiehlt sich eine Aufarbeitung nach bekannten Methoden, beispielsweise über das Rutheniumtetroxid.

Die Hydrierung wird bei Drücken oberhalb 100 bar durchgeführt; im allgemeinen werden Drücke von 200 bis 325 bar angewendet.

Es ist zweckmäßig, die Hydrierung in Lösung durchzuführen. Als Lösungsmittel werden bevorzugt Ether verwendet wie Methyl-tert.-butylether oder Glykoldimethylether; insbesondere haben sich Tetrahydrofuran und Dioxan als vorteilhaft erwiesen. Es kann noch in sehr konzentrierten Lösungen gearbeitet werden, beispielsweise in einer 55-prozentigen Lösung in Tetrahydrofuran.

Bei der Auswahl der Reaktionstemperatur sind verhältnismäßig enge Grenzen gesetzt. So werden bei höheren Temperaturen die Oxiranringe geöffnet, bei zu

niedrigen Temperaturen hingegen die aromatischen Systeme noch nicht abgesättigt. Der optimale Temperaturbereich für die selektive Kernhydrierung liegt zwischen 20 und 60°C, bevorzugt zwischen 40°C und 50°C.

Das 2,2-Di-[p-glycidoxi-cyclohexyl]-propan ist ein Ausgangsstoff oder Bestandteil von Epoxidharzsystemen.

Beispiel

In einem mit einem Magnetrührer versehenen Autoklav von 3,5-l-Inhalt werden 1,2 kg Bisphenoldiglycidylether in 1,1 l Tetrahydrofuran gelöst. Zu dieser Lösung werden 10 g einer Rutheniumoxidhydratpaste mit einem Gehalt von 1,4 g Ruthenium hinzugegeben. Die Hydrierung wird unter einem Druck von 300 bar bei einer Temperatur von 50°C ausgeführt. Die gesamte Wasserstoffaufnahme dauert 10 Stunden.

Der Hydrier austrag wird über Bleicherde und Aktivkohle abfiltriert und eingedampft.

Das so erhaltene Rohprodukt kann direkt weiterverarbeitet werden. Ein besonders reines und helles Produkt erhält man durch Destillation im Vakuum. Unter einen Druck von 0,1 mb geht die Verbindung zwischen 160°C und 180°C über.